

JP-A-9-221567

Publication date: August 26, 1997

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-221567

(43) 公開日 平成9年(1997) 8月26日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/00	KEE		C 0 8 L 23/00	KEE
C 0 8 K 13/02	KEL		C 0 8 K 13/02	KEL
	KEU			KEU

// (C 0 8 K 13/02
3:32

審査請求 未請求 請求項の数 9 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-50892

(22) 出願日 平成8年(1996) 2月13日

(71) 出願人 000002071

テッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 成田 憲昭

神奈川県横浜市金沢区乙船町10番1号

(72) 発明者 竹林 貴史

神奈川県横浜市金沢区乙船町10番2号

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

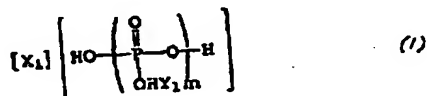
【課題】 難燃剤の少ない添加量で優れた難燃性を有するポリオレフィン系樹脂を提供することである。

【解決手段】 ポリオレフィン系樹脂に、下記成分

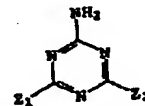
(A)、(B)、(C) および/または (D) を配合した難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(A) ポリリン酸アンモニウム化合物、(B) 下式

(1) で表されるリン酸アミン塩又は縮合リン酸アミン塩



(n は 1 ~ 100、X₁ は {R₁R₂N(CH₂)_nNR₃R₄}、ピペラジンまたはピペラジン環を含むジアミン、R₁、R₂、R₃、R₄ は H もしくは C₁ ~ 3 のアルキル基、m は 1 ~ 10 Y₁ は NH₂ 基またはトリアジン誘導体である)。



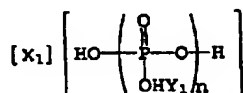
(2)

(-NR₃R₄ 基 {R₁、R₂ は H もしくは C₁ ~ 3 のアルキル基もしくはメチロール基}、水酸基、メルカプト基、C₁ ~ 3 の (C) 含窒素有機化合物、(D) 多価アルコール。

【特許請求の範囲】

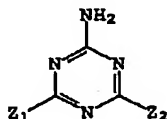
【請求項1】ポリオレフィン系樹脂に、下記成分(A)、(B)、(C)および/または(D)を配合することを特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(A) ポリリン酸アンモニウム化合物、(B) 下記化1で表されるリン酸アミン塩又は縮合リン酸アミン塩
【化1】



(式中、nは1~100の整数であり、X₁は[R₁R₂N(CH₂)_sNR₃R₄]、ピペラジンまたはピペラジン環を含むジアミンであり、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれHもしくは炭素数1~5の直鎖または分枝のアルキル基であり、R₁、R₂、R₃およびR₄は同一の基であっても異なってもよい。mは1~10の整数であり、また、化1においてY₁はNH₂基または下記化2で表されるトリアジン誘導体である)。

【化2】



(式中、Z₁およびZ₂は同一でも異なってもよく、-NR₅R₆基(ここでR₅、R₆は同一または異なったHもしくは炭素数1~6の直鎖もしくは分枝のアルキル基もしくはメチロール基)、水酸基、メルカプト基、炭素数1~10の直鎖もしくは分枝のアルキル基、炭素数1~10の直鎖もしくは分枝のアルコキシル基、フェニル基、およびビニル基からなる群より選ばれる基である)。

(C) 含窒素有機化合物、(D) 多価アルコール。

【請求項2】組成物全体を100重量%として、ポリオレフィン系樹脂に、下記成分(A)、(B)、(C)および/または(D)を合計で10~50重量%配合することを特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(A) ポリリン酸アンモニウム化合物1~30重量%、

(B) 請求項1記載の化1で表されるリン酸アミン塩または縮合リン酸アミン塩0.1~30重量%、(C) 含窒素化合物0.1~30重量% (D) 多価アルコール0.1~20重量%

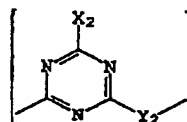
【請求項3】酸素指数が30以上である請求項1もしくは請求項2のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項4】ポリリン酸アンモニウム化合物が、一般式(NH₄)_rP_rO_{3r+1} (但し、rは20~1000の整数)で表されるポリリン酸アンモニウムもしくはポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物である請求項1~3のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹

脂組成物。

【請求項5】含窒素有機化合物が下記化3で表される構成単位からなる単独重合体および/または共重合体である請求項1~4のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【化3】



(式中、X₂およびY₂はいずれも窒素原子を介してトリアジン骨格に結合している基であり、X₂は-NHR₇、もしくは-NR₈R₉で表されるアルキノアミノ基、モルホリン基もしくはピペラジン基であり、R₇、R₈およびR₉はいずれも炭素原子1~6個を含有する線状もしくは分枝状アルキル基であり(R₇およびR₈は互いに同一もしくは異なった基であってもよい)、X₂は-NHR₁₀、もしくは-NR₁₁R₁₂で表されるヒドロキシアリキノアミノ基であり、R₁₀、R₁₁およびR₁₂はいずれも炭素原子2~6個を含有する線状もしくは分枝状ヒドロキシアリル基であり(R₁₁およびR₁₂は互いに同一もしくは異なった基でもよい)、Y₂はピペラジンの2価の基、式-HN(CH₂)_sNH-で表される2価の基(ここで、sは2~6の数である)もしくは-NR₁₃(C(H)₂)_sR₁₄N-で表される2価の基(ここでもsは2~4の整数)であり、R₁₃およびR₁₄の少なくとも一方はヒドロキシエチル基である)。

【請求項6】含窒素有機化合物がシアヌル酸クロライドとジアミン類との反応によって得られる生成物である請求項1~4のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項7】含窒素化合物が、メラミン、メレム、メラム、アンメルン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、エチレン尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、エチレンチオ尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、エチレン尿素とメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物およびエチレンチオ尿素とメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物からなる群より選ばれる1種以上である請求項1~4のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項8】多価アルコールが、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトールおよびそれらの硼酸の金属錯体からなる群より選ばれる1種以上である請求項1~4のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【請求項9】ポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物が、ポリリン酸アンモニウムの表面にメラミンモノ

マーもしくは、メラミン樹脂、変性メラミン樹脂、グアナミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂およびポリカルボジイミドからなる熱硬化性樹脂群より選ばれた1種以上の樹脂で被覆もしくはマイクロカプセル化処理された化合物であることを特徴とする請求項4に記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は難燃性に優れた難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物、新規なリン酸のアミン塩または縮合リン酸アミン塩、含窒素化合物および／または多価アルコールおよびポリオレフィン系樹脂の特定量から構成される難燃性に優れた難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物に関する。

【0002】従来より、ポリオレフィン系樹脂はその衛生性、加工性、耐薬品性、耐候性、電気的特性および機械的強度等の優位性を生かして産業用および家庭用電気製品の分野をはじめとして、建築物、室内装飾品および自動車部品等の各種の分野に多用されており、ポリオレフィン系樹脂が使用される用途も拡大してきている。かかる用途の拡大に伴い、ポリオレフィン系樹脂にも難燃性が要求され始め、しかも年々その要求性能が厳しくなっている。特に最近では、従来の難燃化技術の主流であるハロゲン含有化合物を単独もしくは酸化アンチモンなどのアンチモン化合物とを組み合わせる難燃剤とし、それをポリオレフィン系樹脂に配合した難燃性樹脂組成物が、燃焼時または成形時等にハロゲン系ガスを発生することが問題視されている。そこで、燃焼時または成形時にこれらのハロゲン系ガスを発生しない難燃性樹脂組成物が要求され始めている。

【0003】これらの要求に応えるために最近、樹脂の燃焼温度において吸熱反応により分解および脱水反応を起こして樹脂の燃焼を抑制し得る特定の金属水和物を無機難燃剤として配合する方法が提案されている。しかしながら、この方法では用いる金属水和物の難燃性付与効果が極めて弱いために多量に配合することが必要であり、その結果、得られる難燃性樹脂組成物は成形加工性の低下、該組成物から得られる成形品の機械的強度の低下等の諸特性の低下等の問題点がある。

【0004】上記の要求に応えるため、特定の燐化合物を用いる手法が提案されている。例えば特開昭59-47285号公報には、エチレンジアミンホスフェートとメラミンおよび／またはシアヌル酸誘導体の塩、例えばリン酸メラミン等とを組み合わせた火災予防用材料が提案されている。また、特表平5-508187号公報には、リン酸アルキルジアミンの如きリン酸塩を難燃剤として配合した難燃性熱可塑性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、該公報記載のエチレンジアミンホス

フェートもしくはリン酸アルキルジアミンは水溶性が高いために、該火災予防用材料または該難燃剤を用いた樹脂組成物の耐水性が低下し、水分と接触する様な用途には使用できないといった問題点を有している。

【0005】また、特開昭63-277651号公報には、新規な垂リン酸塩とそれを防火剤として応用する技術が開示され、特公平6-8308号公報には、広汎な樹脂類やセルロース系材料に難燃性を付与する難燃剤用途に有用な縮合リン酸アミノトリアジン化合物の製法が開示されている。しかしながら、該公報に開示の方法で得られた新規な垂リン酸塩や縮合リン酸アミノトリアジン化合物には、該化合物成分中に発泡作用のある成分が含まれていないため、多価アルコールなど発泡作用のある成分と併用しなければ高度の難燃性を得ることはできないといった問題点がある。

【0006】一方、発泡成分を化合物中に含有させる方法として特公平4-22916号公報および特公平4-21679号公報には、ある種の重合体組成物の難燃化添加剤として使用される新規なリン酸のアミン塩およびリン酸のアミン塩の製造方法が開示されている。しかしながら、該公報開示のリン酸のアミン塩を得るためには、毒性のオキシ塩化リンを出発物質として用いる必要があり、また、複雑な工程を経なければ製造することができず工業的に大量に生産するには有利とはいえないといった問題がある。

【0007】また、最近の研究では特開平6-87974号公報、特開平6-340770号公報において、特定のトリアジン誘導体とリンの酸素化酸との塩を難燃剤として熱可塑性樹脂に配合した自己消火性重合体組成物が開示されている。しかしながら、これらの該公報記載の化合物も複雑な工程を経て製造する必要がある、しかも充分な難燃性を付与するには添加量を多くしなければならないといった問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明者らは、少ない難燃剤の配合量でも高い難燃性を発揮する難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物を得べく鋭意研究した。その結果、ポリオレフィン系樹脂にポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物、新規なリン酸塩もしくは縮合リン酸塩、含窒素化合物および／または多価アルコールの特定量を配合することによって、上述の課題を解決できることを見出し、この知見に基づいて、本発明を完成した。以上の記述から明らかなように、本発明の目的は、難燃剤の少ない添加量で優れた難燃性を有するポリオレフィン系樹脂を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は下記の構成を有する。

- (1) ポリオレフィン系樹脂に、下記成分(A)、
- (B)、(C)および／または(D)を配合することを

10

20

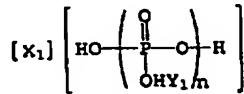
30

40

50

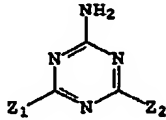
特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(A) ポリリン酸アンモニウム化合物、(B) 下記化4で表されるリン酸アミン塩又は縮合リン酸アミン塩、
【化4】



(式中、nは1~100の整数であり、X₁は〔R₁R₂N(CH₂)_nNR₃R₄〕、ピペラジンまたはピペラジン環を含むジアミンであり、R₁、R₂、R₃およびR₄はそれぞれHもしくは炭素数1~5の直鎖または分枝のアルキル基であり、R₁、R₂、R₃およびR₄は同一の基であっても異なってもよい。mは1~10の整数であり、また、化4においてY₁はNH₂基または下記化5で表されるトリアジン誘導体である)。

【化5】



(式中、Z₁およびZ₂は同一でも異なってもよく、-NR₁R₂基〔ここでR₁、R₂は同一または異なったHもしくは炭素数1~6の直鎖もしくは分枝のアルキル基もしくはメチロール基〕、水酸基、メルカプト基、炭素数1~10の直鎖もしくは分枝のアルキル基、炭素数1~10の直鎖もしくは分枝のアルコキシル基、フェニル基、およびビニル基からなる群より選ばれる基である)。

(C) 含窒素有機化合物、(D) 多価アルコール。

【0010】(2) 組成物全体を100重量%として、ポリオレフィン系樹脂に、下記成分(A)、(B)、

(C) および/または(D)を合計で10~50重量%配合したことを特徴とする難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(A) ポリリン酸アンモニウム化合物1~30重量%、

(B) 前記第1項記載の化4で表されるリン酸アミン塩または縮合リン酸アミン塩0.1~30重量%、(C) 含窒素有機化合物0.1~30重量%、(D) 多価アルコール1~20重量%。

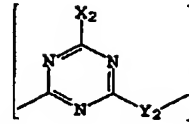
(3) 酸素指数が30以上である前記第1項もしくは第2項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(4) ポリリン酸アンモニウム化合物が、一般式(NH)_r・P₂O₅・r (但し、rは20~1000の整数)で表されるポリリン酸アンモニウムもしくはポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物である前記第1項~第3項のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(5) 含窒素有機化合物が下記化6で表される構成単位からなる単独重合体および/または共重合体である前記第1項~第4項のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフ

イン系樹脂組成物。

【化6】



〔式中、X₂およびY₂はいずれも窒素原子を介してトリアジン骨格に結合している基であり、X₂は-NHR₁、もしくは-NR₁R₂で表されるアルキノアミノ基、モルホリノ基もしくはピペリジノ基であり、R₁、R₂およびR₃はいずれも炭素原子1~6個を含有する線状もしくは分枝状アルキル基であり(R₁およびR₂は互いに同一もしくは異なった基であってもよい)、X₂は-NHR₁₀、もしくは-NR₁₀R₁₁で表されるヒドロキシアルキノアミノ基であり、R₁₀、R₁₁およびR₁₂はいずれも炭素原子2~6個を含有する線状もしくは分枝状ヒドロキシアルキル基であり(R₁₁およびR₁₂は互いに同一もしくは異なった基でもよい)、Y₂はピペラジンの2価の基、式-HN(CH₂)_sNH-で表される2価の基(ここで、sは2~6の数である)もしくは-NR₁₃(CH₂)_sR₁₄N-で表される2価の基(ここでsは2~4の整数)であり、R₁₃およびR₁₄の少なくとも一方はヒドロキシエチル基である)。

【0011】(6) 含窒素有機化合物がシアヌル酸クロライドとジアミン類との反応によって得られる生成物である前記第1項~第4項のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(7) 含窒素有機化合物が、メラミン、メレム、メラム、アンメルン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、エチレン尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、エチレンチオ尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、エチレン尿素とメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物およびエチレンチオ尿素とメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物からなる群より選ばれる1種以上である前記第1項~第4項のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0012】(8) 多価アルコールが、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトールおよびそれらの硼酸の金属錯体からなる群より選ばれる1種以上である前記第1項~第4項のいずれか1項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

(9) ポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物が、ポリリン酸アンモニウムの表面にメラミンモノマーもしくは、メラミン樹脂、変性メラミン樹脂、グアナミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂およびポリカルボジイミドからなる熱硬化性樹脂群より選ばれる1種以上の樹脂で被覆もしくはマ

イクロカプセル化処理された化合物であることを特徴とする前記第4項記載の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物。

【0013】本発明にかかわる難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の構成成分の一つであるポリリン酸アンモニウム化合物は、ポリリン酸アンモニウム単体もしくは該ポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物である。該ポリリン酸アンモニウムは一般式 $(\text{NH}_4)_r \text{P}_m \text{O}_{3m+1}$ (但し、 r は20~1000の整数)で表すことができる化合物であり、 r が十分に大きいときはメタリン酸の式 $(\text{NH}_4)_r \text{PO}_3$ (ここで r は前記と同じ)に近似できる化合物である。該ポリリン酸アンモニウムの市販品として、エキソリット(Exolit)-422(商品名、ヘキスト社製)、エキソリット(Exolit)-700(商品名、ヘキスト社製)、フォスチェック(Phos-check)-P/30(商品名、モンサント社製)、フォスチェック(Phos-check)-P/40(商品名、モンサント社製)、スミセーフ-P(商品名、住友化学株式会社製)、テラージュ(TERRAJU)-S10(商標、チッソ株式会社製)、テラージュ(TERRAJU)-S20(商標、チッソ株式会社製)を挙げることができる。

【0014】また、該ポリリン酸アンモニウム単体は加水分解を受けやすいため、該ポリリン酸アンモニウムを熱硬化性樹脂で被覆もしくはマイクロカプセル化したものや、メラミンモノマーや他の含窒素有機化合物等で該ポリリン酸アンモニウム粒子を被覆したものが好適に使用できるほか、界面活性剤やシリコン化合物で処理を行ったもの、ポリリン酸アンモニウムを製造する過程でメラミン等を添加し、難溶化したものなども使用できる。例えば、熱硬化性樹脂でマイクロカプセル化したポリリン酸アンモニウムを得る方法としては、被覆する樹脂として、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂などの樹脂を単独または併用し、界面重合法、in situ重合法、液中硬化法、相分離法、液中乾燥法、融解分散冷却法、スブレードライニング法、粉床法などの公知の方法によりカプセル化して得ることができる。このように加水分解性を低減したポリリン酸アンモニウムを主成分とする化合物の市販品としては、エキソリット(Exolit)-462(商品名、ヘキスト社製)、スミセーフ-PM(商品名、住友化学株式会社製)、テラージュ(TERRAJU)-C60(商標、チッソ株式会社製)、テラージュ(TERRAJU)-M30(商標、チッソ株式会社製)、テラージュ(TERRAJU)-C70(商標、チッソ株式会社製)、テラージュ(TERRAJU)-C80(商標、チッソ株式会社製)などが挙げられる。

【0015】本発明の難燃性樹脂組成物を得るためのポリリン酸アンモニウム化合物の配合量としては、好ましくは組成物に対し1~30重量%、より好ましくは5~25重量%、特に好ましくは10~20重量%である。

【0016】本発明にかかわる難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の構成成分の一つであるリン酸アミン塩または縮合リン酸アミン塩は新規な化合物であり、例えば次の方法によって得ることができる。すなわち、反応容器に、不活性溶剤を添加もしくは溶剤を添加することなしに、所定量のリン酸もしくは縮合度約2~100の縮合リン酸を入れ、次いで、 $[\text{R}_1\text{R}_2\text{N}(\text{CH}_2)_m\text{NR}_3, \text{R}_4]$ で表されるジアミン(ここで $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ および R_4 はそれぞれHもしくは炭素数1~5の直鎖もしくは分枝のアルキル基であり、 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ および R_4 は同一の基であっても異なってもよい。また、 m は1~10の整数である)、ピペラジンもしくはピペラジン環を含むジアミンである化合物(以下これらを総称してジアミン類という)を直接あるいは水等に溶解または溶剤で希釈して添加し、-10~100℃で反応させる。反応は中和反応であり速やかに進行する。次にここで生成した反応物を単離し、もしくは単離することなく、アンモニアもしくは前記化5で表されるトリアジン誘導体を水などの溶媒で希釈し、もしくは希釈することなしに添加し、加熱して反応させることにより本発明の新規(縮合)リン酸アミン塩が得られる。

【0017】反応に関与するジアミン類、アンモニアおよびトリアジン誘導体の量は、使用するリン酸もしくは縮合リン酸のリン濃度によって変化する。すなわち、添加するジアミン類の量は、リン酸もしくは縮合リン酸中に含まれる水酸基の数の2分の1より少ないモル数、好ましくはリン酸もしくは縮合リン酸とほぼ等モル量を添加し、反応させて中間生成物を得る。次いで該中間生成物に残留している水酸基に相当する量のアンモニアもしくはトリアジン誘導体を添加し、反応させる。

【0018】該ジアミン類の具体的な例としては、 $\text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -テトラメチルジアミノメタン、エチレンジアミン、 N, N' -ジメチルエチレンジアミン、 N, N' -ジエチルエチレンジアミン、 N, N' -ジメチルエチレンジアミン、 N, N' -ジエチルエチレンジアミン、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -テトラメチルエチレンジアミン、 $\text{N}, \text{N}, \text{N}', \text{N}'$ -ジエチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,2-プロパンジアミン、1,3-プロパンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノナン、1,10-ジアミノデカン、ピペラジン、trans-2,5-ジメチルピペラジン、1,4-ビス(2-アミノエチル)ピペラジン、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン等が挙げられ、全て市販品を用いることができる。

【0019】また該トリアジン誘導体の具体的な例としては、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、アクリルグアナミン、2,4-ジアミノ-6-ノニル-1,3,5-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-

ハイドロキシ-1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジハイドロキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メトキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-エトキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-プロポキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-イソプロポキシ-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-メルカプト-1, 3, 5-トリアジン、2-アミノ-4, 6-ジメルカプト-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられ、全て市販品を用いることができる。

【0020】本発明の難燃性樹脂組成物を得るための新規リン酸のアミン塩もしくは縮合リン酸のアミン塩の配合量としては、好ましくは組成物に対して0.1~30重量%、より好ましくは0.5~20重量%、特に好ましくは1~10重量%である。

【0021】本発明にかかわる難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の構成成分の一つである含窒素有機化合物は、本発明にかかわる他の成分と共にポリオレフィン系樹脂中に存在する場合に、発火もしくは着火または炎の接触等による熱によって非引火性のガスを発生すると共に、炭素質残渣を生成もしくは該炭素質残渣の生成を促進する化合物であり、具体的には下記(1)~(3)で例示されるものである。

【0022】(1)前記化6で表されるモノマー構造を基本単位とする単独重合体および/または共重合体であり、式中のX₁の基の例としては、モノメチルアミノ基、ジメチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、メチルエチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジエチルアミノ基、モノプロピルアミノ基、ジプロピルアミノ基、メチルプロピルアミノ基、エチルプロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、モノ-n-ブチルアミノ基、ジ-n-ブチルアミノ基、メチル-n-ブチルアミノ基、エチル-n-ブチルアミノ基、プロピル-n-ブチルアミノ基、イソプロピル-n-ブチルアミノ基、モノイソブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、メチルイソブチルアミノ基、エチルイソブチルアミノ基、プロピルイソブチルアミノ基、イソプロピルイソブチルアミノ基、モノベンチルアミノ基、ジベンチルアミノ基、メチルベンチルアミノ基、エチルベンチルアミノ基、プロピルベンチルアミノ基、イソプロピルベンチルアミノ基、n-ブチルベンチルアミノ基、イソブチルベンチルアミノ基、モノヘキシルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、メチルヘキシルアミノ基、エチルヘキシルアミノ基、プロピルヘキシルアミノ基、イソプロピルヘキシルアミノ基、n-ブチルヘキシルアミノ基、イソブチルヘキシルアミノ基、ベンチルヘキシルアミノ基、モノヒドロキシエチルアミノ基、ジヒドロキシエチルアミノ基、モノヒドロキシプロピルアミノ基、ジヒドロキシプロピルアミノ基、モノヒドロキシイソプロピルアミノ基、ジヒドロキシプロピルアミノ基、モノヒドロキシ-n-ブチルアミノ

基、ジヒドロキシ-n-ブチルアミノ基、モノヒドロキシイソブチルアミノ基、ジヒドロキシイソブチルアミノ基、モノヒドロキシベンチルアミノ基、ジヒドロキシベンチルアミノ基、モノヒドロキシヘキシルアミノ基、ジヒドロキシヘキシルアミノ基、N-メチルヒドロキシエチルアミノ基、モルホリノ基、ピペリジノ基等が挙げられる。

【0023】また式中Zの基の例としては、エチレンジアミン残基、N, N'-ジメチルエチレンジアミン残基、N-N'-ジエチルエチレンジアミン残基、1, 3-ジアミノプロパン残基、テトラメチレンジアミン残基、ペンタメチレンジアミン残基、ヘキサメチレンジアミン残基、ピペラジン残基、トランス-2, 5-ジメチルピペラジン残基等が挙げられる。

【0024】(2)シアヌル酸クロライドとジアミン類との反応によって得られる生成物としては下記のものを例示できる。

i)シアヌル酸クロライド/エチレンジアミンのモル比1/5~1/1における反応によって得られる生成物。シアヌル酸クロライド/1, 3-ジアミノプロパンのモル比1/5~1/1における反応によって得られる生成物。

ii)シアヌル酸クロライドとヘキサメチレンジアミンとのモル比(前者/後者)=1/5~1/1における反応によって得られる生成物。

iii)シアヌル酸クロライドとピペラジンとのモル比(前者/後者)=1/5~1/1における反応によって得られる生成物。

【0025】(3)上述の含窒素有機化合物のほか、次に例示する含窒素有機化合物も使用できる。すなわち、メラミン、メレム、メラム、アンメリン、リン酸メラミン、ポリリン酸メラミン、シアヌル酸メラミン、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、エチレン尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、エチレンチオ尿素とホルムアルデヒドとの反応生成物、エチレン尿素とメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物、エチレンチオ尿素とメラミンとホルムアルデヒドとの反応生成物がある。

【0026】また、含窒素有機化合物の一種である上述の2-ピペラジニレン-4-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジンを構成単位とする単独重合体の製造方法としては例えば、下記のような方法を挙げることができる。当モルの2, 6-ジハロ-4-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジン(例えば2, 6-ジクロロ-4-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジンまたは2, 6-ジプロモ-4-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジンとピペラジンとを有機または無機塩基(例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは炭酸ナトリウム)の存在下にキシレン等の不活性溶媒中で加熱下反応させる。反応終了後に該反応生成物をろ

過して固形物を分離採取し、該固形物を沸騰水で洗浄して副生成物の塩を除去した後に固形物を乾燥する。

【0027】得られる2-ビベラジニレン-4-モルホリノ-1, 3, 5-トリアジンを構成単位とする単独重合体は通常の有機溶剤に不溶であり、その融点は観測されず、分解温度約304℃、真比重1.3g/ccのものであった。

【0028】また、2-ビベラジニレン-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジンを構成単位とする単独重合体を得る場合にも2, 6-ジハロ-4-モルホリノ1, 3, 5-トリアジンを原料として上述と同様の方法を適用することができる。

【0029】シアヌル酸クロライドとエチレンジアミンとの反応生成物を得るには、シアヌル酸クロライドとエチレンジアミンとをモル比(前者/後者=)1/5~1/1で有機または無機塩基(例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムまたは炭酸ナトリウム)の存在下もしくは不存在下(この場合、原料のエチレンジアミン自身が脱塩酸剤として機能する)に水もしくは不活性な有機溶媒を溶媒として反応させる。反応は10℃以下の温度から開始し、徐々に溶媒の還流温度まで加熱して行く。反応終了後に該反応生成物をろ過して固形物を分離し、該固形物を沸騰水で洗浄して副生成物の塩を除去した後に残る固形物を乾燥する。得られた固形反応生成物は有機溶媒に不溶であり、室温の水に対する溶解度も0.1%以下、分解温度は324℃であった。

【0030】エチレン尿素とホルムアルデヒドの反応生成物を得るには、反応容器にエチレン尿素とホルムアルデヒド水溶液をモル比約1になるように仕込み、水を溶媒として反応系のpHを7~8に保ちながら加熱する。その後pHを3~4に保ちながら加熱下反応させ、反応生成物をろ過して固形物を分離し、該固形物を沸騰水で数回洗浄し、乾燥する。得られた固形反応生成物の分解温度は311℃であった。

【0031】これら含窒素有機化合物の好ましい配合割合は0.1~30重量%、より好ましくは0.5~20重量%、特に好ましくは1~10重量%である。

【0032】本発明にかかわる難燃剤組成物もしくは該難燃剤組成物を配合してなる難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の構成成分の一つである(D)多価アルコールの例としては、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、マンニトール、ソルビトール、および該多価アルコールと硼酸と金属との錯体があげられる。

【0033】該多価アルコールと硼酸と金属との錯体を得るには、例えばペンタエリスリトールおよび硼酸を水溶媒中で加熱し、その後アルミニウム、カルシウム、コバルト、ニッケル、バリウム、マグネシウム、亜鉛、マ

ンガン等の金属の水溶性塩、例えば酢酸塩や炭酸塩の水溶液を徐々に添加してさらに加熱下反応させ、冷却後生成物をろ過して乾燥する。

【0034】これら多価アルコールの好ましい配合割合は0.1~20重量%、より好ましくは0.5~10重量%、特に好ましくは1~5重量%である。

【0035】本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物の基材となるポリオレフィン系樹脂の好適なものとしては下記のようなものを例示することができる。

10 (i) ポリオレフィン樹脂

・ エチレン単独重合体樹脂、エチレン主成分とし、該エチレンとプロピレン以上の α -オレフィンとの共重合体樹脂；

・ プロピレンの結晶性単独重合体樹脂、プロピレン主成分とし、該プロピレンとエチレンもしくは1-ブテン以上の1-オレフィンとの結晶性共重合体樹脂；

・ 1-ブテンの単独重合体樹脂、1-ブテン主成分とし、該1-ブテンとエチレン、プロピレンもしくは1-ペンテン以上の1-オレフィンとの共重合体樹脂；

20 ・ 4-メチル-1-ペンテンの単独重合体樹脂、4-メチル-1-ペンテン主成分とし、該4-メチル-1-ペンテンとエチレン、プロピレン、1-ブテンもしくは1-ヘプテン以上の1-オレフィンとの共重合体樹脂；

・ 上記樹脂の2種類以上からなる樹脂ブレンド物；

・ 上記樹脂を有機不飽和酸もしくはその誘導体で変性した変性樹脂；なかでも好ましい樹脂として次のものを例示することができる。

・ 高密度ポリエチレン(HDPE)、

・ 低密度ポリエチレン(LDPE)、

30 ・ 直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、

・ プロピレン単独重合体、

・ プロピレンを主成分とし、該プロピレンとエチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテンもしくは1-デセンなどの1-オレフィンの1種以上との結晶性ランダム共重合体もしくは結晶性ブロック共重合体；

・ これら結晶性重合体の2種以上の混合物；

40 【0036】(ii) オレフィン系熱可塑性エラストマー

オレフィン系熱可塑性エラストマーとは、ポリオレフィン系樹脂とオレフィン系エラストマーとの複合体であって、場合によってはエラストマー側が部分架橋物である重合体をいう。その成分重合体の例としては、次の組み合わせを挙げることができる：

・ ポリエチレン系樹脂(PE)とエチレン-プロピレン系ゴム(EPM、EPDM)、

・ ポリプロピレン系樹脂(PP)とエチレン-プロピレン系ゴム(EPM、EPDM)、

50 ・ ポリプロピレン系樹脂(PP)とエチレン-1-ブ

テン系ゴム (EBM、EBDM)、

・ポリプロピレン系樹脂 (PP) とプロピレン-1-ブテン系ゴム (PBM、PBDM) 等。

これらの中でも実用的に有用なものとしては、樹脂成分がポリプロピレン系樹脂である熱可塑性樹脂エラストマーを挙げることができる。

【0037】本発明で実用上十分な効果を生ずる好適な熱可塑性エラストマーを製造するには、ポリオレフィン系樹脂とオレフィン系エラストマーとを熱融解混練手段、例えば、押出機またはロールミル等に装入し、必要ならば部分架橋に必要十分量の有機過酸化剤とともに所定温度および時間等の部分架橋を生じ得る条件下に処理する。得られた処理物は熱可塑性樹脂に適用可能な成形法によって自由に成形することができ、しかも得られた成形品はゴム弾性のある程度備えている。

【0038】本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物にあっては、ポリオレフィン系樹脂に通常添加される各種の添加剤、例えば酸化防止剤、耐熱安定剤、紫外線防止剤、帯電防止剤、銅害防止剤、滑剤、中和剤 (高級脂肪酸金属塩、例えば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、金属酸化物・金属水酸化物複合塩、例えばハイドロタルサイトもしくはマナセイト等)、造粒剤または顔料等を適宜併用することができる。

【0039】本発明の難燃性ポリオレフィン系樹脂組成物は例えば次のようにして製造することができる。すなわち、ベースとなるポリオレフィン系樹脂に、ポリリン酸アンモニウム化合物、新規なリン酸アミン塩または縮合リン酸アミン塩、含窒素化合物および/または多価アルコール並びに必要なに応じて他の添加剤をそれぞれ所定量ずつ適当な混合装置、例えばヘンシェルミキサー (商品名)、スーパーミキサーまたはタンブラーミキサー等に投入し、次いで1~10分間攪拌混合することによって得られる。得られた混合物をロール混練機またはスクリュウ押出機等、必要に応じてペント付き押出機等を用いて、溶融混練温度通常170~260℃で溶融混練したのち、ストランド状に押出したものを切断してペレット化することによって目的の難燃性組成物を得ることができる。

【0040】

【実施例】本発明を具体的に説明するために、以下に実施例および比較例を示すが、本発明はこれによって限定されるものではない。また、実施例および比較例における評価は次の方法により行った。なお、特にことわりのない限り、製造例、実施例および比較例で示される部は重量部である。

【0041】(1) 難燃性: UL94V

ULサブジェクト94 (アンダーライター・ラボラトリーズ・インコーポレーテッド) の「機器の部品用プラスチック材料の燃焼試験」に規定された垂直燃焼試験に準拠。試験片の肉厚1.6mm (1/16インチ)

(2) 難燃性: 酸素指数 (O. I.)

日本工業規格 JIS K7201 (酸素指数法による高分子材料の燃焼試験方法) に準拠。

【0042】本発明の実施各例に使用したリン酸アミンまたは縮合リン酸アミン塩は次の方法により得た。

【0043】製造例1

【エチレンジアミンフォスフェートのメラミン塩 (B1) の調製】攪拌機、温度計、還流器、導入口を備えた容量1リットルの反応器に、85重量%のリン酸115.3部および水120部を入れ、温度20~30℃に保持しながらエチレンジアミン60.2部を20分かけて滴下したのち、60℃で1時間加熱攪拌した。次いで600部の水を反応器に入れ、攪拌しながらメラミン126.2部を添加し、更に80℃に昇温し、該温度で2時間保持した。反応終了後、冷却し、生成物をろ過、洗浄し、105℃のオーブンで乾燥してエチレンジアミンフォスフェートのメラミン塩 (B1) 241.6部を得た。

【0044】製造例2

【エチレンジアミンピロフォスフェートのメラミン塩 (B2) の調製】攪拌機、温度計、還流器、導入口を備えた容量1リットルの反応器に、ピロリン酸89部および水30部を入れ、温度20~30℃に保持しながらエチレンジアミン30.1部を10分かけて滴下したのち、更に同温度で1時間攪拌した。次いで600部の水を反応器に入れ、攪拌しながらメラミン126.2部を添加し、更に80℃に昇温し、該温度で2時間保持した。反応終了後、冷却し、生成物をろ過、洗浄し、105℃のオーブンで乾燥してエチレンジアミンピロフォスフェートのメラミン塩 (B2) 200部を得た。

【0045】製造例3

【ビベラジンピロフォスフェートのメラミン塩 (B3) の調製】攪拌機、温度計、還流器、導入口を備えた容量2リットルの反応器に、ビベラジン43.05部を100部の水に溶かした溶液を入れ、温度20~30℃に保持しながらピロリン酸89部を50部の水で希釈した溶液を滴下したのち、更に同温度で1時間攪拌した。次いで650部の水を反応器に入れ、攪拌しながらメラミン126.1部を添加し、更に80℃に昇温し、該温度で2時間保持した。反応終了後、冷却し、生成物をろ過、水洗し、105℃のオーブンで乾燥してビベラジンピロフォスフェートのメラミン塩 (B3) 250部を得た。

【0046】製造例4

【ビベラジンポリフォスフェートのメラミン塩 (B4) の調製】攪拌機、温度計、還流器、導入口を備えた容量2リットルの反応器に、ビベラジン21.05部を100部の水に溶かした溶液を入れ、温度20~30℃に保持しながらポリリン酸 ($H_4P_2O_7$) 84.5部を50部の水で希釈した溶液を滴下した後、更に室温で1時間攪拌した。次いで650部の水を反応器に入れ、攪拌し

ながらメラミン126、1部を添加し、更に80℃に昇温し、該温度で2時間保持した。反応終了後、冷却し、生成物をろ過、水洗し、105℃のオーブンで乾燥してビベラジンポリフォスフェートのメラミン塩(B4)218、2部を得た。

【0047】実施例1

ポリリン酸アンモニウムとしてテラージュ(TERRAJU)-M30(A1)を18重量部、リン酸のアミン塩として前記製造例1で得られたエチレンジアミンフォスフェートのメラミン塩(B1)を5重量%、含窒素化合物として2-ビベラジニレン-4-モルホリノ-1,3,5-トリアジンをモノマー単位とする単独重合体(C1)を3重量%をヘンシェルミキサー(商品名)に装入し3分間攪拌混合した。次いでポリオレフィン系樹脂として結晶性プロピレン単独重合体〔MFR(温度230℃、荷重2.16Kgf)10g/10min.〕(E1)を62.8重量%、高密度ポリエチレン〔MI(温度190℃、荷重2.16Kgf)6.5g/10min.;商品名:チッソポリエチンM680(チッソ株式会社製)〕(E3)を10重量%、および各種添加剤としてハイドロタルサイト(F1)0.7重量部、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール(F2)0.2重量%、ジミリスチル-β,β'-チオジプロピオネート(F3)0.2重量%、ステアリン酸カルシウム(F4)0.1重量%を追加工し、更に3分間攪拌混合した。得られた混合物を押出機(口径30mm)を用いて熔融混練(温度200℃)、押出して難燃性樹脂組成物のペレットを得た。得られたペレットを100℃の温度で3時間乾燥したのち、該ペレットを用いて射出成型機(シリンダーの温度220℃に設定)で所定の各試験片を作製し、難燃性の試験を行った。その結果を表1に示した。

【0048】実施例2~9、比較例1~3

表1に示した様に配合を変えた以外は実施例1に準拠して作製されたペレットを用いて実施例1に準拠して難燃性の評価を行った。その結果を表1に示す。その際、用いたポリリン酸アンモニウム(A)、縮合リン酸のアミン塩(B)、含窒素化合物(C)、多価アルコール(D)、ポリオレフィン系樹脂(E)および各種添加剤(F)は実施例1に記載のもの以外に以下に示すものを

用いた。

成分(A2):ポリリン酸アンモニウム〔テラージュ(TERRAJU)-C60(チッソ(株)製)〕、

成分(B2)~(B4):前記製造例2~4で調製した縮合リン酸のアミン塩、

成分(C2):2-ビベラジニレン-4-モルホリノ-1,3,5-トリアジンと2-ビベラジニレン-4-N,N-ビス(ヒドロキシエチル)-1,3,5-トリアジンをモノマー単位とする共重合体、

10 成分(C3):シアヌル酸クロライドとエチレンジアミンをモル比(前者/後者)=1/3で反応させた反応生成物、

成分(C4):トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、

成分(C5):メラミン、

成分(D1):ジベンタエリスリトール、

成分(E2):結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体〔エチレン成分含有量8.5重量%、MFR(温度230℃、荷重2.16Kgf)20g/10min.〕、

20 成分(E4):低密度ポリエチレン〔MI(温度190℃、荷重2.16Kgf)3g/10min.;商品名:ベトロセン186(東ソー社製)〕、

成分(E5):エチレン-プロピレンゴム〔商品名:EP-02P(日本合成ゴム社製)〕、

成分(F5):ステアリン酸亜鉛、

成分(F6):硼酸亜鉛、

成分(F7):酸化アルミニウム、

成分(F8):二酸化チタン。

30 【0049】

【発明の効果】本発明の(A)ポリリン酸アンモニウム化合物および(B)新規なリン酸アミン塩または縮合リン酸アミン塩を(C)熱可塑性樹脂に配合してなる難燃性熱可塑性樹脂組成物は、低添加量で優れた難燃性を発揮するため、該組成物を難燃性成形品として電気製品の分野をはじめ建材、自動車部品などの分野に一層好適に使用することができる。

【0050】

【表1】

表 1

	PPベース				HDPEベース				LDPEベース			
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
A1	18	18	18	18	20	20	20	20	20	20	20	20
A2	5	5	5	5	2	2	2	2	2	2	2	2
B1												
B2		4			2	2		4				
B3			3						4			
B4				3								
C1	8				5						5	
C2		4				4		4				4
C3			5						6			
C4				3		2						2
C5				2								
D1				2	2	1		1			1	
E1	62.8			50							62.8	
E2	57.8	52			5							
E3	10	15	10	15	62	57	53.3				10	57
E4								68.8	57.8			68.8
E5			10	5		10	15		10			
F1	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
F2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
F4	0.1			0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
F5	0.1	0.1						0.1				
F6		0.8						1				1
F7				0.8		0.8						0.8
F8					0.8							
バルク												
UL-94V	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
O.I.	32.1	33.3	34.8	35.2	34.3	34.1	34.5	32.3	32.5	28.7	30.3	26.9

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶C 08 K 5:16
5:053)

識別記号

片内整理番号

F I

技術表示箇所